

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-176421

(43)公開日 平成11年(1999)7月2日

(51) Int.Cl.
H 01 M 4/02
10/40

識別記号

F I
H 01 M 4/02
10/40

D
Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全6頁)

(21)出願番号

特願平9-341122

(22)出願日

平成9年(1997)12月11日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 大森 敬介

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 鹿井 隆文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

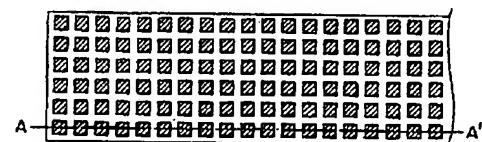
(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 正極からのマンガンイオンの溶出による負極上での化合物生成が、電池内部抵抗の上昇を引き起こすという課題を有していた。本発明は内部抵抗の上昇を抑制し、優れた高温保存特性とサイクル特性を有する非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 非水電解液二次電池に凹凸処理を表面全体に施した負極を用いるものである。このことによりマンガンを含むリチウム含有遷移金属酸化物から溶出したマンガンイオンの負極上での堆積の際、選択的に負極の凸部に堆積するために極端な内部抵抗上昇を抑制する効果があり、優れた高温保存特性とサイクル特性を有する非水電解液二次電池となる。

(A)



(B)



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを含む非水電解液と、リチウムを含有し、少なくともマンガンを含む遷移金属酸化物からなる正極板と、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料を用いた負極板を備え、前記負極表面に台状の凸部を複数個有し、隣り合う凸部間の間隔が0.5mm以上5mm以下であるとともに、負極合剤の密度は凸部が凹部に比べて小さくなり、その密度差が凸部の20%以下である非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非水電解液二次電池の、とくにそのマンガンを含むリチウム含有遷移金属酸化物を正極に用いた場合の負極の構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、飛躍的に進歩する小形電子機器の駆動用バッテリーとして、より高容量・高エネルギー密度で、経済的に優れる再充電可能な二次電池の要望があります強くなっている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池（非水電解液二次電池）等が知られている。特にリチウム二次電池は高出力・高エネルギー密度の電池として注目されている。

【0003】 リチウム二次電池用負極には当初リチウム金属や合金が検討されていたが、安全性の観点から最近は負極に炭素を用いたリチウム二次電池が主流となり、数社で商品化されている。その場合、負極には反応に関与するリチウムが含まれないため、正極には、リチウムを含有する化合物、例えば、リチウムコバルト酸化物（LiCoO₂）、リチウムニッケル酸化物（LiNiO₂）、リチウムマンガン酸化物（LiMn₂O₄）が通常用いられる。中でも安価な材料として、特公平4-30146号公報に開示されたようなスピネル型構造を有するリチウムマンガン酸化物LiMn₂O₄が注目され、これを正極活性物質とするリチウム二次電池の開発が盛んである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このリチウムマンガン酸化物は、充放電サイクルや高温保存によってマンガンイオンが電解液中に溶出し、負極表面上でリチウム及び電解液とで何らかのマンガン化合物を生成、堆積しそれに伴うサイクル特性の劣化や保存後の容量劣化が大きいという課題があった。

【0005】 負極上でのマンガン化合物の堆積によるサイクル特性の劣化、または保存後の容量劣化の原因としては、マンガン化合物が堆積することにより負極表面全体が覆われ、負極活性物質が直接電解液と接触できないことや、堆積によって電池の内部抵抗が上昇し、充放電過程における分極が大きくなるためであると考えられる。

【0006】 また、マンガン溶出の原因としては、リチウムマンガン酸化物中の3価のマンガンイオンが不均化反応によって2価と4価になり、そのうちのマンガン2価イオンが電解液に溶出しているという考察（Solid State Ionics, 69, (1994) 56-67）や、電解液が電極上で電気化学的に酸化されその副生成物がリチウムマンガン酸化物と反応してマンガン2価イオンを溶出しているという考察（J.Electrochem.Soc., 143, (1996) 2204-2211）などがある。

【0007】 いずれにしても電解液中に溶出したマンガンイオンが負極上で化合物となって極板表面全体を被覆し電池内部抵抗を上昇させることにより、電池特性が低下していると考えられる。

【0008】 本発明はこのような課題を解決するものであり、電池の保存時、あるいは充放電サイクル時に正極に含まれるマンガンイオンが負極の表面全体に析出し電池の内部抵抗を上昇することを防止するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウムイオンを含む非水電解液と、リチウムを含有し、少なくともマンガンを含む遷移金属酸化物からなる正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料を用いた負極とを備えた非水電解液二次電池であって、前記負極は表面に台状の凸部を複数個有し、隣り合う凸部間の間隔が0.5mm以上5mm以下であるとともに、負極合剤の密度は凸部が凹部に比べて小さくなりその密度差が凸部の20%以下であるものである。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明の非水電解液二次電池は、マンガンを含む遷移金属酸化物からなる正極を用いた場合に負極表面に台状の凸部を複数個設けたものであり、凹凸を有さない負極では表面全体にマンガン化合物が堆積するに比べ、台状の凸部を備えた負極は凸部にマンガン化合物が堆積しやすくなるために、電池の内部抵抗の上昇を防止し、充放電時の分極を抑制して電池特性の劣化を低減させることができる。

【0011】 図1に本発明の負極板を示す。図1(A)は上面からみた図であり、(B)は(A)のA-A'断面図である。

【0012】 負極に凹凸部を施す手段としては、あらかじめ圧延用ローラーに凹凸加工を施すことや、最終圧延時に凹凸を有するシートの間に挟んで圧延する方法などが挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0013】 また、台状の凸部の形状は図1に示した四角柱型の他、くさび型、四角錐型、三角錐型、編み目模様、などが挙げられるが、これに限定するものではない。

【0014】 本発明において、隣り合う凸部間の間隔は0.5mm～5mmであるが、特に好ましくは、0.8mm～3mmである。0.5mm以下では凹凸を施す際

に凸部をつぶしてしまう可能性があり、5 mm以上では凹凸の効果があまり期待できない。

【0015】また凹凸の高さは材料の種類、負極板の厚みによって異なるが、凹部と凸部での合剤密度の差が20%以内であることが好ましい。合剤密度の差が20%以上になると充放電の過程において、均一な反応が期待できないためである。よって20%を超えない範囲でなるべく大きな凹凸差が好ましい。

【0016】なお本発明の対象とする負極板の材料は、リチウムイオンを吸蔵、放出できる化合物であればよい。特にリチウム金属合金、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルゴナイト、金属錯体有機高分子化合物が好ましい。これらは、単独でも組み合わせて用いても良い。

【0017】また、正極活性質に使用する化合物は少なくともマンガンを含有し、可逆的にリチウムイオンを吸蔵、放出できる遷移金属酸化物が対象であり、遷移金属酸化物の製造方法、出発原料、混合比率、及び、第三元素の添加は特に限定されるものではない。

【0018】電解液の溶質としてはLiAsF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃、を用いることができるが、二次電池の特性を考慮すればLiPF₆、LiCF₃SO₃が特に好ましい。

【0019】また、使用可能な溶媒として、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメトキシエタン(DME)、ビニレンカーボネート(VC)、ヤープチロラクトン(γ-BL)、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキソラン(DOX-L)、1,2-ジエトキシエタン(1,2-DEE)、ブチレンカーボネート(BC)、プロピオン酸メチル(M.P.)、プロピオン酸エチル(E.P.)等が使用でき、電池設計に応じてこれらの混合溶媒が適宜使用できる。

【0020】

【実施例】以下に本発明の実施例を図面を用いて詳細に説明する。

【0021】(実施例1) 図2に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図において正極板と負極板はセパレータを介して渦巻き状の極板群1とされ、この極板群1は耐非水電解液製のニッケルメッキ鋼板を加工した電池ケース2に収納されている。この電池ケース2の上部は、安全弁を備えた封口板3で封口されている。

【0022】また、正極からは正極リード4が引き出されて封口板3に接続されており、負極からは負極リード5が引き出されて電池ケース2と接続されている。図2中6は電池ケース2と封口板3との間を絶縁する絶縁バッキング、7はケース2の内底部と極板群1の下部との間に位置させた絶縁板である。以下負、正極板等について詳しく説明する。

【0023】負極板はリチウムイオンを吸蔵、放出する材料としてメソフェーズ小球体を2800°Cの高温で黒鉛化したもの(以下メソフェーズ黒鉛と称す)を用いた。メソフェーズ黒鉛100重量部に、フッ素系樹脂接着剤10重量部を混合しカルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状の負極合剤とした。そしてこの負極合剤を厚さ0.015mmの銅箔に塗着し、乾燥させた。

【0024】乾燥後の極板を幅50mm、長さ400mmに切り出し、あらかじめ極板厚みが0.255mmになるように圧延ロールで圧延した。次にこの極板を図3に示すような凹凸部を施した圧延ローラーで圧延を行った。

【0025】図3に圧延ローラーの表面形状を示す。図3(A)に上面から見た図、(B)に(A)の断面図を示す。表面凸部は高さ0.05mm、縦・横それぞれ2mmとし、凸部間距離を1mmとした。この圧延により負極板は凹凸状に成形され、最終極板厚みが凹部で0.228mm、合剤密度1.21g/cc、凸部で0.246mm、合剤密度1.12g/ccとなり、凹凸差が0.018mm、合剤密度の差が7.4%となる極板を得た。この成形された極板を幅39mm、長さ410mmに切り出し負極板とした。

【0026】正極は、リチウム含有遷移金属酸化物としてスピネル型リチウムマンガン酸化物を用いた。スピネル型リチウムマンガン酸化物(LiMn₂O₄)は炭酸リチウム(Li₂CO₃)とMn₂O₃をLiとMnのモル比が1:2になるように混合して混合物を調製し、酸素雰囲気中850°Cで30時間焼成して得た。これを分級し、平均粒径5μmのものを用いた。

【0027】このようにして得られた正極粉末100重量部にアセチレンブラック3重量部とフッ素系樹脂接着剤7重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストをアルミ箔の両面に塗着した。ついで、これを250°Cで乾燥、圧延して極板厚み0.200mmとし、幅37mm、長さ390mmに切り出して正極板とした。

【0028】これらの正極板と負極板をポリプロピレン製のセパレータを介して渦巻き状に巻回し、非水電解液とともに直径17mm、高さ50mmのケースに収納した。このようにして作製した電池を本発明の非水電解液二次電池A1とした。

【0029】ここで電解液はエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの等容積混合溶媒に6フッ化リチウム(LiPF₆)を1mol/L溶解したものを用いた。

【0030】(実施例2)(実施例1)で負極板の成形工程において、あらかじめ極板厚み0.450mmに圧延した極板を、直径1mmの穴を1.5mm間隔で施され、厚み0.030mmのステンレス製パンチングメタ

ル板2枚で極板をはさみ、圧延ローラで圧延を5回行った。この圧延により極板の最終厚みが凹部で0.224mm、合剤密度1.23g/cc、凸部で最終極板厚みが0.244mm、合剤密度1.13g/cc、凹凸差が0.020mm、合剤密度の差が8.1%となる極板を得た。この成形された極板を幅39mm、長さ410mmに切り出し、負極板とした他は(実施例1)と同様にして本発明の非水電解液二次電池A2とした。

【0031】(比較例1)(実施例1)で塗着・乾燥した負極板を圧延ローラを用いて極板厚み0.250mm、合剤密度1.10g/ccにしたもの用いて負極板にした。その後、(実施例1)と同様にして比較の非*

*水電解液二次電池B1を作製した。

【0032】(比較例2)(実施例1)で塗着・乾燥した負極板を圧延ローラを用いて極板厚み0.230mm、合剤密度1.20g/ccにしたもの用いて負極板にした。その後(実施例1)と同様にして比較の非水電解液二次電池B2を作製した。

【0033】これら本発明の非水電解液二次電池A1、A2及び比較の非水電解液二次電池B1、B2の負極板の凹部・凸部の密度差、高低差及び表面積を(表1)にまとめる。

【0034】

【表1】

電池	A1	A2	B1	B2
凹部密度 / 凸部密度 / g·cc ⁻¹	1.21/1.12	1.23/1.13	1.10	1.20
凹凸密度差(=密度差/凹部密度) / %	7.4	8.1	0	0
凹凸高低差 / mm	0.018	0.020	0	0
負極板表面積 / cm ²	18.4	16.8	16.0	16.0

【0035】次に、本発明の電池と比較の電池を5時間率相当の定電流で充電電圧4.3V、放電終止電圧3.0Vで3サイクル充放電させ、3サイクル目の放電容量を初期容量、また、3サイクル目の内部抵抗を初期内部抵抗とし、その後充電状態にして60°Cで20日間の加速保存試験を行った。保存後、最初の放電容量を維持容*

※量、次のサイクルの容量を回復容量として初期容量に対するそれぞれの容量維持率・容量回復率、及び初期内部抵抗に対する内部抵抗増加率を(表2)に示す。

【0036】

【表2】

	本発明の電池		比較の電池	
	A1	A2	B1	B2
容量維持率 / %	75	71	24	25
容量回復率 / %	83	79	28	28
内部抵抗増加率 / %	38	54	538	554

【0037】(表2)から、比較の非水電解液二次電池では容量維持率が24~25%、容量回復率が28%と、加速温度試験後は電池としての特性が得られていない。また、保存後の内部抵抗も1Ωを越えて、その増加率は50.0%を越えている。これらの比較の電池を分解してみると、負極合剤とセバレータが密着しており、負極芯材から剥がれてしまい、負極合剤とセバレータの間にはマンガンとリチウムと電解液からなると思われる白色ゼリー状の化合物が認められた。

【0038】これに対して、本発明の電池はA1、A2共に、容量維持率が71~75%、容量回復率も79~83%となり比較の電池に比べ維持率・回復率がともに高く、また、内部抵抗増加率も38~54%と比較の電池に比べるかに小さいことがわかる。これら本発明の電池を保存後分解してみると、負極板とセバレータは容易に剥がすことができ、負極合剤が負極芯材から凸部に沿って剥がれがみられた。残った負極板の凹部全体には、

白色ゼリー状の化合物が認められた。

【0039】上記の結果から、60°C、20日間の加速保存試験によって、正極板のスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物からマンガンイオンが電解液中に溶出し、負極板表面で白色ゼリー状のマンガン化合物を形成するが、本発明の電池の負極板では優先的に凸部にマンガン化合物が堆積するために、凹部ではほとんどマンガン化合物が堆積せず、このマンガン化合物の堆積による内部抵抗上昇を抑制し、結果的に保存後の放電維持・回復率が高いものと考えられる。

【0040】本発明の電池と比較の電池を0.2°C相当の定電流で充電電圧4.3V、放電終止電圧3.0Vで300サイクル充放電試験を行った。その結果を(表3)に示す。

【0041】

【表3】

7

電池	放電容量保持率(%)		
	100サイクル	200サイクル	300サイクル
A1	96	94	89
A2	95	94	85
B1	91	82	74
B2	90	80	72

8

【0042】(表3)から本発明の電池および比較の電池とも徐々に劣化しているが、300サイクル後の放電容量保持率は比較の電池では72~74%であるのに対して、本発明の電池は300サイクル後も85%以上と非常に高かった。この結果も本発明の電池の方が300サイクル後の内部抵抗上昇率がはるかに小さかったことから加速保存試験と同様の効果があったと考えられる。

【0043】

【発明の効果】以上のように、本発明は正極にマンガンを含む遷移金属酸化物を用いた場合に、負極の表面に台状の凸部を複数個形成し、隣り合う凸部間の間隔が0.5mm以上5mm以下となるとともに、負極合剤の密度は凹部に比べて凸部を小さくし、その密度差を凸部の20%以下としたものであるので、電池の保存時や充放電サイクル時に正極から溶出したマンガニイオンを、負極表面の凸部に選択的に化合物として堆積させて、負極表面全体がマンガン化合物で覆われることを防止して、電池の内部抵抗の上昇を抑制することができ、電池*

*の充放電サイクル特性および高温保存特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

- 10 (A) 本発明の極板の上面図
(B) 同極板の断面図

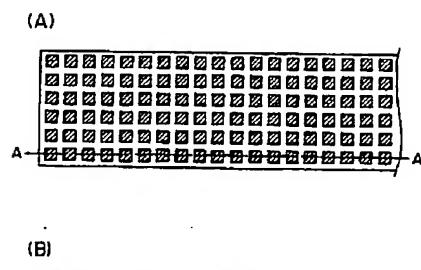
【図2】本発明の円筒形電池の縦断面図

- 【図3】(A) 本発明の負極板作製に用いたローラーの一部上面図
(B) 同ローラーのAA'間の断面図

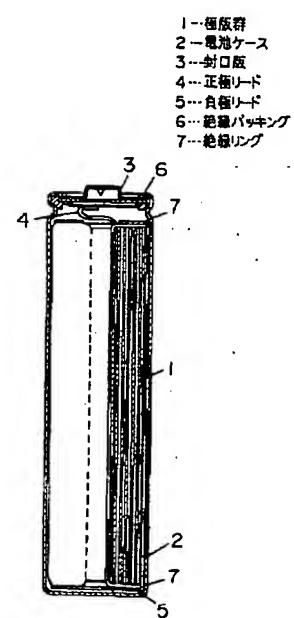
【符号の説明】

- 1 電池ケース
2 封口板
3 絶縁パッキング
4 極板群
5 正極リード
6 負極リード
7 絶縁リング

【図1】



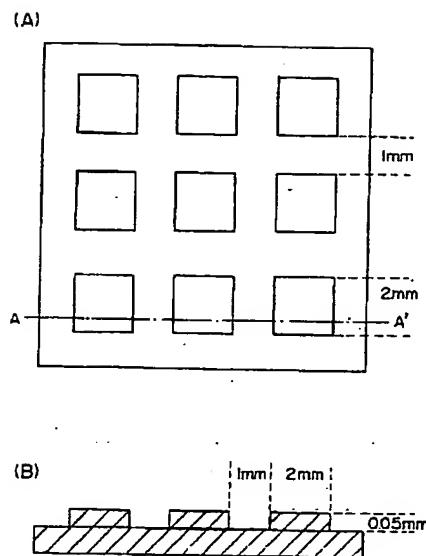
【図2】



(6)

特開平11-176421

【図3】



BEST AVAILABLE COPY